

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-008086

(43)Date of publication of application : 10.01.2003

(51)Int.Cl.

H01L 35/22
C01G 53/00

(21)Application number : 2001-190047

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 22.06.2001

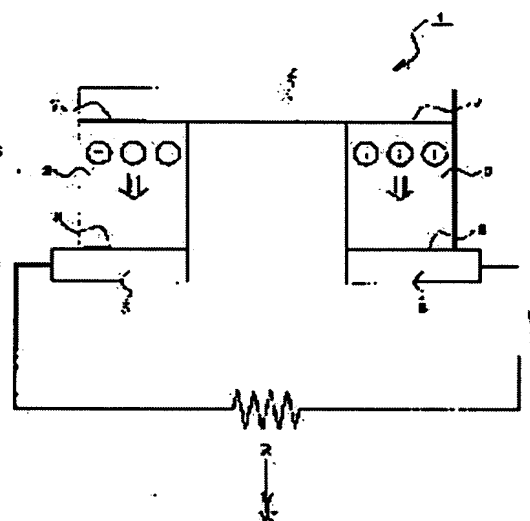
(72)Inventor : MIZUTANI MAKOTO

(54) COMPOSITE OXIDE AND THERMOELECTRIC CONVERTER USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composite oxide having good electrical conductivity, a high thermoelectromotive force and excellent stability, and to provide a thermoelectric converter using the same.

SOLUTION: The composite oxide represented by $(L_pA_{1-p})(Co_zNi_qB_{1-z-q})xO_y$ of formula (1) and $(L_pA_{1-p})(Co_zNi_qCurB_{1-z-q-r})xO_y$ of formula (2) of an element composition, [wherein (x) is $0.5 \leq x \leq 1.5$, (y) is $2 \leq y \leq 4$, (p) is $0 \leq p \leq 1$, (z) is $0 < z < 1$, (q) is $0 < q < 1$, $0 \leq 1-z-q < 1$, (r) is $0 < r < 1$, $0 \leq 1-z-q-r < 1$, L is a lanthanoid, (a) is an element of one or more types selected from the group consisting of Ba, Sr, Cr and Mg and B is an element of one or more types selected from the group consisting of Mn, Fe and Zn]. This composite oxide is used as an n-type thermoelectric conversion material 2, and the thermoelectric converter 1 can be manufactured.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-8086

(P2003-8086A)

(43)公開日 平成15年1月10日(2003.1.10)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

デマコト*(参考)

H 0 1 L 35/22

H 0 1 L 35/22

4 G 0 4 8

C 0 1 G 53/00

C 0 1 G 53/00

A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2001-190047(P2001-190047)

(22)出願日 平成13年6月22日(2001.6.22)

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 水谷 眞

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(74)代理人 100086759

弁理士 渡辺 喜平

Fターム(参考) 4G048 AA05 AB05 AC08 AE05

(54)【発明の名称】 複合酸化物及びそれを用いた熱電変換素子

(57)【要約】

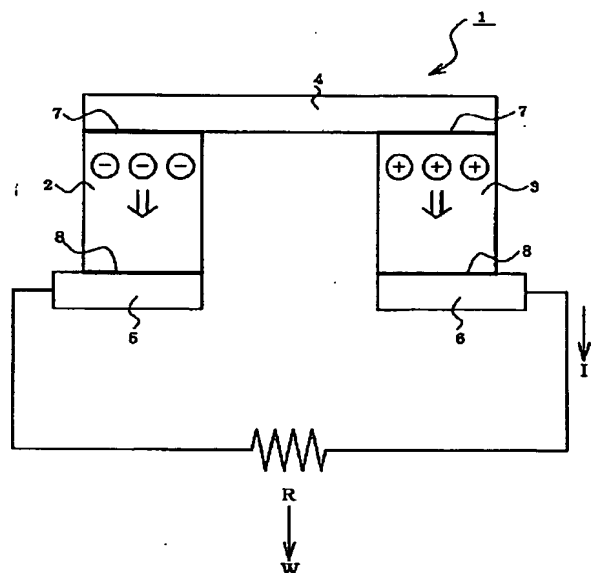
【課題】 良電気伝導性で、高い熱起電力を持ち、安定性に優れた複合酸化物及びそれを用いた熱電変換素子を提供する。

【解決手段】 下記元素組成式(1)及び(2)で表わされる複合酸化物。

$(L_p A_{1-p}) (Co_z Ni_q B_{1-z-q})_x O_y$
... (1)

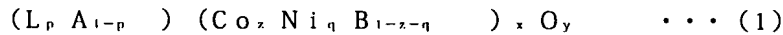
$(L_p A_{1-p}) (Co_z Ni_q Cu_r B_{1-z-q-r})_x O_y$... (2)

【式(1)及び(2)中、xは $0.5 \leq x \leq 1.5$ であり、yは $2 \leq y \leq 4$ であり、pは $0 \leq p \leq 1$ であり、zは $0 < z < 1$ であり、qは $0 < q < 1$ であり、 $0 \leq 1-z-q < 1$ であり、rは $0 < r < 1$ であり、 $0 \leq 1-z-q-r < 1$ であり、Lはランタノイドであり、AはBa、Sr、Ca及びMgから選ばれた1種又は2種以上の元素であり、BはMn、Fe及びZnから選ばれた1種又は2種以上の元素である。】この複合酸化物をn型熱電変換材料2として用いて、熱電変換素子1を製造できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記元素組成式(1)で表される複合酸*

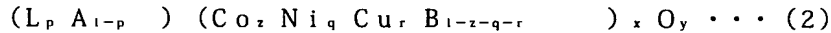


〔式(1)中、xは0.5≤x≤1.5であり、yは2≤y≤4であり、pは0≤p≤1であり、zは0<z<1であり、qは0<q<1であり、0≤1-z-q<1であり、Lはランタノイドであり、AはBa、Sr、Ca及びMgから選ばれた1種又は2種以上の元素であ

*化物。

※り、BはMn、Fe及びZnから選ばれた1種又は2種以上の元素である。〕

【請求項2】 下記元素組成式(2)で表される複合酸化物。



〔式(2)中、xは0.5≤x≤1.5であり、yは2≤y≤4であり、pは0≤p≤1であり、zは0<z<1であり、qは0<q<1であり、rは0<r<1であり、0≤1-z-q-r<1であり、Lはランタノイドであり、AはBa、Sr、Ca及びMgから選ばれた1種又は2種以上の元素であり、BはMn、Fe及びZnから選ばれた1種又は2種以上の元素である。〕

【請求項3】 前記元素組成式(1)及び(2)において、ランタノイドがLaであり、AがSrである請求項1又は2に記載の複合酸化物。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項に記載の複合酸化物を用いてなることを特徴とする熱電変換素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

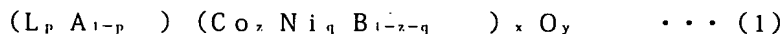
【発明の属する分野】本発明は、良電気伝導性で、高い熱起電力を持ち、安定性に優れた複合酸化物及びそれを用いた熱電変換素子に関する。

【0002】

【従来の技術】熱電発電は、熱電効果を利用して熱エネルギーを直接電力に変換する技術であり、可動部がなく安定性に優れるため、この技術は体温で作動する腕時計や僻地用電源、宇宙用電源、軍用電源等として一部で実用化されている。

【0003】しかし、これまでに用いられてきたPbTe系やBi₂Te₃系等の熱電変換材料は、Te等の高価な元素や、Pb等の有毒な元素を用いるため、発電用の材料としては、価格と毒性の点に問題があった。

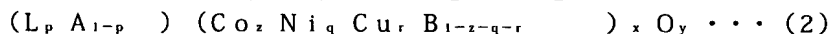
【0004】そこで、上記問題点を改良した熱電変換材料として、特開平9-321346号公報、特開平10-256612号公報及び特開平11-266038号★



〔式(1)中、xは0.5≤x≤1.5であり、yは2≤y≤4であり、pは0≤p≤1であり、zは0<z<1であり、qは0<q<1であり、0≤1-z-q<1であり、Lはランタノイドであり、AはBa、Sr、Ca

☆a及びMgから選ばれた1種又は2種以上の元素であり、BはMn、Fe及びZnから選ばれた1種又は2種以上の元素である。〕

【0010】



〔式(2)中、xは0.5≤x≤1.5であり、yは2≤y≤4であり、pは0≤p≤1であり、zは0<z<1であり、qは0<q<1であり、rは0<r<1であり、0≤1-z-q-r<1であり、Lはランタノイドであり、AはBa、Sr、Ca及びMgから選ばれた1

種又は2種以上の元素であり、BはMn、Fe及びZnから選ばれた1種又は2種以上の元素である。〕

【0011】このような組成の複合酸化物は、良電気伝導性で、高い熱起電力を持ち、安定性に優れ、熱電変換材料として使用できる。なお、一般に、熱起電力の大き

10★公報では、毒性が少なく、価格の安い元素からなるNaを含む層状ペロブスカイト型酸化物で、高い熱電性能を持つ材料が開示されている。

【0005】しかし、上記公報で開示されたNa系の複合酸化物は、いずれもp型の熱電変換材料であるため、熱電変換素子の実現のためには、n型の熱電変換材料と組み合わせて用いることが必要とされた。n型の熱電変換材料としては、例えば、特開2000-12914号公報に、Nd₂CuO₄にZrをドーピングした複合酸化物が開示されている。

20【発明が解決しようとする課題】

【0006】しかし、ここで開示された複合酸化物は、熱発電性能を示すパワーファクターが小さく、熱電変換材料として使用するには性能的に不十分という課題があった。したがって、p型熱電変換材料と組み合わせて用いることができる、より高性能のn型熱電変換材料の開発が求められていた。

【0007】本発明は、良電気伝導性で、高熱起電力を持ち、安定性に優れた複合酸化物及びそれを用いた熱電変換素子を提供することを目的とする。

30【0008】本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ランタノイド-コバルト-ニッケル系の複合酸化物が、低温でも高い電気伝導性、負の高熱起電力を持ち、大気中に放置しても安定であり、熱電変換材料として優れた特性を有することを見いだした。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記元素組成式(1)及び(2)で表される複合酸化物が提供される。

さと電気伝導度とは負の相関関係にあり、電気伝導度が上がると熱起電力は低下してしまうが、上記元素組成式(2)の複合酸化物はCuを必須成分としているため、上記元素組成式(1)の複合酸化物に比べ、電気伝導度と熱起電力を共に上昇させるか、又は熱起電力の低下を抑制する効果がある点でより優れている。

【0012】また、上記元素組成式(1)及び(2)において、好ましくはLがLaである。また、好ましくはAがSrである。

【0013】また、本発明の別の態様は、上記の複合酸化物を用いてなる熱電変換素子である。上記の複合酸化物を用いることにより、良電気伝導性で、高い熱起電力を持ち、安定性に優れた熱電変換素子が構成できる。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の複合酸化物及び熱電変換素子の実施形態について説明する。

1. 複合酸化物

本発明の複合酸化物は、上記元素組成式(1)及び(2)で表され、ランタノイド、Co、Ni及びOからなる基本成分に、Ba、Sr、Ca、Mg及び／又はCu、Mn、Fe、Znから選ばれた1種又は2種以上の元素がドーピングされている。

【0015】これら各種組成の複合酸化物は、必要な元素源を含む原料を、粉末等として均一に混合し、焼成することにより得られる。また、上記の元素をドーピングした複合酸化物を単結晶として構成する場合には、その原料混合物を溶融し、その溶融物を徐冷しながら成長させることにより製造することができる。

【0016】本発明の複合酸化物を製造するに際して用いられる原料としては、各成分元素、各成分元素の酸化物又はその焼成時に酸化物となる原料が使用できる。上記元素組成式(1)及び(2)において、基本成分であるランタノイドの種類は特に制限されるものではなく、代表例としてLa、Ce等が挙げられる。このうち、La源としては、例えば、金属(La)、酸化物(La_2O_3)、水酸化物($[La(OH)_3]$)、炭酸塩($[La_2(CO_3)_3]$)、有機酸塩($[La(CH_3COO)_3]$)等が用いられ、Ce源としては、例えば、金属(Ce)、酸化物(Ce_2O_3)、水酸化物($[Ce(OH)_3]$)、炭酸塩($[Ce_2(CO_3)_3 \cdot 5H_2O]$)、有機酸($[Ce_2(C_2O_3 \cdot 10H_2O)]$)等が用いられる。

【0017】また、その他の基本成分のうち、Co源としては、例えば、金属(Co)、酸化物(Co_2O_3 、 Co_3O_4 等)、炭酸塩($CoCO_3$)、有機酸塩($[Co(CH_3COO)_2]$)等が、Ni源としては、例えば、金属(Ni)、酸化物(NiO 等)、炭酸塩($NiCO_3$ 等)等がそれぞれ用いられる。

【0018】また、上記の基本成分にドーピングされる元素のうち、Ba源としては、例えば、酸化物(BaO)、水酸化物($[Ba(OH)_2]$)、炭酸塩($BaCO_3$)、硝酸

塩($[Ba(NO_3)_2]$)等が、Sr源としては、例えば、酸化物(SrO)、水酸化物($[Sr(OH)_2]$)、炭酸塩($SrCO_3$)、硝酸塩($[Sr(NO_3)_2]$)等が、Ca源としては、例えば、酸化物(CaO)、水酸化物($[Ca(OH)_2]$)、炭酸塩($CaCO_3$)、硝酸塩($[Ca(NO_3)_2]$)等が、Mg源としては、例えば、酸化物(MgO)、水酸化物($[Mg(OH)_2]$)、炭酸塩($MgCO_3$)、硝酸塩($[Mg(NO_3)_2]$)等が、Cu源としては、例えば、金属(Cu)、酸化物(Cu_2O 、 CuO 等)、水酸化物($[Cu(OH)_2]$)、炭酸塩(Cu_2CO_3 等)、ハロゲン化合物($CuCl_2$ 、 $CuCl$ 、 CuI 等)、有機酸塩($[Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O]$)等がそれぞれ用いられる。

【0019】また、Mn源としては、例えば、金属(Mn)、酸化物(Mn_2O_3 等)、炭酸塩($MnCO_3$ 等)等が、Fe源としては、例えば、金属(Fe)、酸化物(Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 等)、炭酸塩($FeCO_3$ 等)等が、Zn源としては、例えば、金属(Zn)、酸化物(ZnO 等)、炭酸塩($ZnCO_3$ 等)等がそれぞれ用いられる。

【0020】2. 熱電変換素子

本発明の熱電変換素子は、上述の複合酸化物からなるn型熱電変換材料を用いて構成されるが、それ以外の他の構成部分は、公知の材料で構成できる。例えば、n型熱電変換材料と併用するp型熱電変換材料としては、上述の公報に開示された材料を用いることができる。

【0021】図1に、本発明の熱電変換素子の一実施形態を表す模式図を示す。熱電変換素子1において、n型熱電変換材料2及びp型熱電変換材料3は、共通の高温側電極4と、2つの低温側電極5及び6に接合している。ここで、高温側電極4を加熱すると、高温側接合部7の温度が上がり T_h となり、低温側接合部8の温度 T_c との間に温度差 ΔT ($\Delta T = T_h - T_c$)が生じ、高温側電極4と低温側電極5及び6との間に電圧が発生する。そして、低温側電極5及び6の間に負荷抵抗(R)を接続すると電流(I)が流れ、この電流を電力(W)として取り出すことができる。このように構成される熱電変換素子は、温度差から起電力を取り出せるだけでなく、電力を逆に加えることで冷却や加熱を行なうヒートポンプとしても用いることができる。

【0022】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0023】実施例1

組成 $La_{0.85}Sr_{0.15}Co_{0.8}Ni_{0.2}$ の元素比になるように、酸化ランタン(La_2O_3)を6.87g、炭酸ストロンチウム($SrCO_3$)を1.1g、酸化コバルト(Co_2O_3)を3.29g、酸化ニッケル(NiO)を0.74g秤量し、自動乳鉢で1時間混合、粉碎した。得られた混合粉末をアルミナるつぼに入れて、焼成炉に

て1, 150℃で8時間仮焼した。室温に冷却後、得られた粉末を再度自動乳鉢で1時間粉碎した。粉碎後300 kg/cm²の圧力で棒状に成型し、アルミナボートに置いて1, 200℃で8時間焼成(大気雰囲気中)して、La_{0.85} Sr_{0.15} Co_{0.8} Ni_{0.2} O₃の元素組成式で表される複合酸化物の試料(幅5 mm、厚さ2 mm、長さ20 mmの棒状)を得た。

【0024】得られた試料の電気伝導度とゼーベック係数を以下の方法で測定した。測定結果を表1に示す。

(1) 電気伝導度

試料にリード線を接着するのに1 n線を用いて圧着し、直流4端子法を用いて電気伝導度を測定した。

(2) ゼーベック係数

試料の両端に銅コンスタンタンの熱電対(50ミクロン線)をアピエゾングリースで接着し、試料温度を直接計った。二つの銅ブロックに試料を渡し、一方の銅ブロックのみを加熱した。これによって試料の両端に温度差がつき、熱起電力が発生する。この起電力を電圧計で測定し、その値を温度差で割ることによってゼーベック係数を求めた。

【0025】この試料の室温における電気伝導度は1, 326 S/cmであり、焼結体であるにもかかわらず、非常に高いものであった。一方、ゼーベック係数は-14 μV/Kと高い値であり、パワーファクターは0.27 μW/K² cmと高く、熱電変換材料として有用な材料であることが分かった。また、試料を温度で一ヶ月放置後、電気伝導度を測定したところ1, 320 S/cmであり、変化がなく安定な材料であることが明らかになった。

【0026】実施例2

組成La_{0.5} Sr_{0.5} Co_{0.8} Ni_{0.1} Cu_{0.1}の元素比になるように、酸化ランタン(La₂O₃)を4.12 g、炭酸ストロンチウム(SrCO₃)を3.74 g、酸化コバルト(Co₂O₃)を3.48 g、酸化ニッケル(NiO)を0.38 g、酸化銅(CuO)を0.21 g秤量し、自動乳鉢で1時間混合、粉碎した。得られた混合粉末をアルミナるつぼに入れて、焼成炉にて1, 150℃で8時間仮焼した。室温に冷却後、得られた粉末を再度自動乳鉢で1時間粉碎した。粉碎後300 kg/cm²の圧力で棒状に成型し、アルミナボートに置いて1, 200℃で8時間焼成(大気雰囲気中)して、La_{0.5} Sr_{0.5} Co_{0.8} Ni_{0.1} Cu_{0.1} O₃の元素組成式で表される複合酸化物の試料(幅5 mm、厚さ2 mm、長さ20 mmの棒状)を得た。

【0027】次に、実施例1と同様に電気伝導度及びゼーベック係数を求めたところ、この試料の室温における電気伝導度は3, 190 S/cmであり、非常に高いものであった。一方、ゼーベック係数は-26 μV/Kと高い値であり、パワーファクターは2.1 μW/K² cmと高く、熱電変換材料として有用な材料であることが

分かった。また、試料を室温で一ヶ月放置後、電気伝導度を測定したところ3, 188 S/cmであり、変化がなく安定な材料であることが明らかになった。

【0028】実施例3

組成La_{0.5} Sr_{0.5} Co_{0.9} Ni_{0.05} Cu_{0.05}の元素比になるように、酸化ランタン(La₂O₃)を4.16 g、炭酸ストロンチウム(SrCO₃)を3.77 g、酸化コバルト(Co₂O₃)を3.69 g、酸化ニッケル(NiO)を0.191 g、酸化銅(CuO)を0.203 g秤量し、自動乳鉢で1時間混合、粉碎した。得られた混合粉末をアルミナるつぼに入れて、焼成炉にて1, 150℃で8時間仮焼した。室温に冷却後、得られた粉末を再度自動乳鉢で1時間粉碎した。粉碎後300 kg/cm²の圧力で棒状に成型し、アルミナボートに置いて1, 200℃で8時間焼成(大気雰囲気中)して、La_{0.5} Sr_{0.5} Co_{0.9} Ni_{0.05} Cu_{0.05} O₃の元素組成式で表される複合酸化物の試料(幅5 mm、厚さ2 mm、長さ20 mmの棒状)を得た。

【0029】次に、実施例1と同様に電気伝導度及びゼーベック係数を求めたところ、この試料の室温における電気伝導度は1, 860 S/cmであり、焼結体であるにもかかわらず非常に高いものであった。一方、ゼーベック係数は-31 μV/Kと高い値であり、パワーファクターは1.8 μW/K² cmと高く、熱電変換材料として有用な材料であることが分かった。また、試料を室温で一ヶ月放置後、電気伝導度を測定したところ1, 860 S/cmであり、変化がなく安定な材料であることが明らかになった。

【0030】比較例1

組成La_{0.85} Sr_{0.15} Ni₁の元素比になるように、酸化ランタン(La₂O₃)を7.06 g、炭酸ストロンチウム(SrCO₃)を1.13 g、酸化ニッケル(NiO)を3.8 g秤量し、自動乳鉢で1時間混合、粉碎した。得られた混合粉末をアルミナるつぼに入れて、焼成炉にて1, 150℃で8時間仮焼した。室温に冷却後、得られた粉末を再度自動乳鉢で1時間粉碎した。粉碎後300 kg/cm²の圧力で棒状に成型し、アルミナボートに置いて1, 200℃で8時間焼成(大気雰囲気中)して、La_{0.85} Sr_{0.15} Ni₁ O₃の元素組成式で表される複合酸化物の試料(幅5 mm、厚さ2 mm、長さ20 mmの棒状)を得た。

【0031】次に、実施例1と同様に電気伝導度及びゼーベック係数を求めたところ、この試料の室温における電気伝導度は7.4 S/cmであり、一ヶ月放置後の電気伝導度は7.3 S/cmであり、ゼーベック係数は-28 μV/Kであった。一方、パワーファクターは0.006 μW/K² cmと低い値であった。

【0032】比較例2

組成La₁ Ni₁の元素比になるように、酸化ランタン(La₂O₃)を8.23 g、酸化ニッケル(NiO)を

10

20

30

40

50

3. 8 g 秤量し、自動乳鉢で1時間混合、粉碎した。得られた混合粉末をアルミナるつぼに入れて、焼成炉にて1, 150℃で8時間仮焼した。室温に冷却後、得られた粉末を再度自動乳鉢で1時間粉碎した。粉碎後300 kg/cm²の圧力で棒状に成型し、アルミナボートに置いて1, 200℃で8時間焼成（大気雰囲気中）して、La₁Ni₁O₃の元素組成式で表される複合酸化物の試料（幅5 mm、厚さ2 mm、長さ20 mmの棒状）を得た。

【0033】次に、実施例1と同様に電気伝導度及びゼーベック係数を求めたところ、この試料の室温における電気伝導度は4.7 S/cmであり、一ヶ月放置後の電*

* 気伝導度は4.5 S/cmであり、ゼーベック係数は-30 μV/Kであった。一方、パワーファクターは0.004 μW/K² cmと低い値であった。

【0034】表1の実施例から明らかなように、本発明の複合酸化物は電気伝導度が1,000 S/cm以上と非常に高く、かつ、負の大きな熱起電力を持っているため、熱電発電の性能の指標であるパワーファクター（電気伝導度×ゼーベック計数の二乗）が高く、室温においても0.1 μW/K² cm以上の値を示した。

【0035】

【表1】

	元素組成式	σ (S/cm)	S (μV/K)	P (μW/K ² cm)	σ (一ヶ月後) (S/cm)
実施例1	La _{0.85} Sr _{0.15} Co _{0.8} Ni _{0.2} O ₃	1.326	-14	0.27	1.320
実施例2	La _{0.8} Sr _{0.2} Co _{0.8} Ni _{0.1} Cu _{0.1} O ₃	3.190	-26	2.1	3.188
実施例3	La _{0.8} Sr _{0.2} Co _{0.8} Ni _{0.05} Cu _{0.05} O ₃	1.860	-31	1.8	1.860
比較例1	La _{0.85} Sr _{0.15} Ni _{1.0} O ₃	7.4	-28	0.006	7.3
比較例2	La _{1.0} Ni _{1.0} O ₃	4.7	-30	0.004	4.5

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、良電気伝導性で、高い熱起電力を持ち、安定性に優れた複合酸化物及びそれを用いた熱電変換素子が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の熱電変換素子の一実施形態を表す模式図である。

【符号の説明】

- 1 熱電変換素子
- 2 n型熱電変換材料（複合酸化物）
- 3 p型熱電変換材料
- 4 高温側電極
- 5、6 低温側電極
- 7 高温側接合部
- 8 低温側接合部

【図1】

